

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09K 19/30		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/19772 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Dezember 1991 (26.12.91)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01037</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1991 (05.06.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 18 651.2 11. Juni 1990 (11.06.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : RIEGER, Bernhard [DE/JP]; Wacore - Tamagawagakuen, 2834, Ootadaira, Naramachi, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa - pref. 227 (JP). REIFFENRATH, Volker [DE/DE]; Jahnstr. 18, D-6101 Roßdorf (DE). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM</p> <p>(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <p style="margin-left: 400px;">(I)</p> </div>			
<p>(57) Abstract</p> <p>A liquid crystalline medium based on a mixture of polar compounds with positive dielectric anisotropy is characterized in that it contains one or more compounds of formula (I), where Q stands for alkylene with up to 5 carbon atoms or a single bond, X stands for H or F and R stands for alkyl, oxaalkyl, fluoroalkyl or alkenyl, each with up to 7 carbon atoms.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthält, worin Q Alkylen mit bis zu 5 C-Atomen oder eine Einfachbindung, X H oder F und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen bedeutet.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

5

Flüssigkristallines Medium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

10

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("super-birefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

25

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere

30

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand guter UV- und Temperaturstabilität des Widerstands und geringem Dampfdruck erwünscht.

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

- 3 -

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor)-Transistoren auf
Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als
Substrat.

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substrat-
material beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige
Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu
Problemen führt.

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird
als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt
verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus
Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis
von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer
Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte
der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf
der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im
Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT
sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Techno-
logie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen
erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und
blauen Filtern derart angeordnet ist, daß je ein Filter-
element einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit
gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten
beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfaßt hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

5

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen nicht den heutigen Anforderungen.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder
5 nur in geringerem Maße zeigen.

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- 10 - erweiterter nematischer Phasenbereich
(insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen
(out-door-use, Automobil, Avionik)
- 15 - Erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung
(längere Lebensdauer)

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden
20 Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

Bei höher verdrillten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (ins-
25 besondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische
30 Größen) dringend erwünscht.

5
24 % PCH-5
35 % PCH-5
25 % PCH-7 und
15 % BCH-5

10 bzw. 85 % eines Gemisches B bestehend aus

30 % PCH-3
40 % PCH-5 und
30 % PCH-5 bekannt.

15

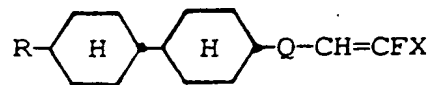
Derartige Medien werden bei weitem nicht den genannten Forderungen gerecht.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen.

25 Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen
30 mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I

- 7 -



I

enthält, worin Q Alkylen mit bis zu 5 C-Atomen oder eine
Einfachbindung, X H oder F und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl
5 oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen bedeutet.

Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen
(insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen
Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden,
10 integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner
Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle
befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positi-
ver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Wider-
stand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung
15 dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

Die Verbindungen der Formel I sind bekannt aus:

EP-A 0 325 796 (X = F) und
20 EP-A 0 377 469 (X = H) .

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen
eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden
Parameterraumes.

25

Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei
tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielek-
trischer Anisotropie bzw. Schwellenspannung übertreffen bei
weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

30

5

gleichbaren Klärpunkt und vergleichbar günstige Viskositäten auf, besitzen jedoch ein $\Delta\epsilon$ von nur +3.

10

Andere Mischungs-Systeme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von 60 °C auf.

15

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei niedrigen Viskositäten bei tiefen Temperaturen (bei -30 °C \leq 600, vorzugsweise \leq 550 mPa.S; bei -40 °C \leq 1800, vorzugsweise \leq 1700 mPa.s) gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 3,5$, vorzugsweise $\geq 4,0$, Klärpunkte oberhalb 65°, vorzugsweise oberhalb 70° und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt werden können.

20

Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 90°) bei höheren Schwellenspannung oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden

25

können. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen

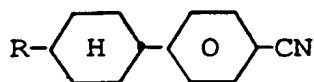
30

Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige

im zweiten Minimum eine kleinerere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

Die Viskosität bei 20 °C ist vorzugsweise ≤ 25 mPa.s. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 70°, insbesondere mindestens 80°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -30° bis +70°.

Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der Formel



Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

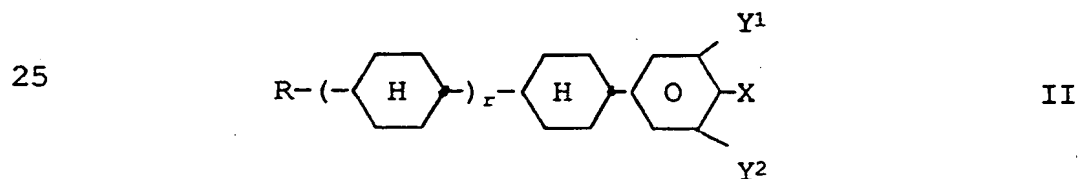
Die erfindungsgemäßen Medien zeichnen sich neben ungewöhnlich
weitem nematischen Phasenbereich auch durch außerordentlich
hohe elastische Konstanten bei sehr günstigen Visko-
sitätswerten aus, wodurch insbesondere bei Verwendung in
5 STN-Anzeigen deutlich Vorteile gegenüber Medien aus dem Stand
der Technik resultieren.

Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf mehre-
ren (vorzugsweise zwei oder mehr) Verbindungen der Formel I,
10 d.h. der Anteil dieser Verbindungen ist $\geq 25 \%$, vorzugsweise
> 40 %.

Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XII und deren
Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet
15 werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog
zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

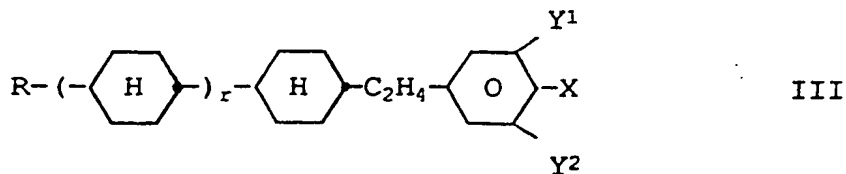
Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

- 20 - Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen
Formeln II, III und IV:

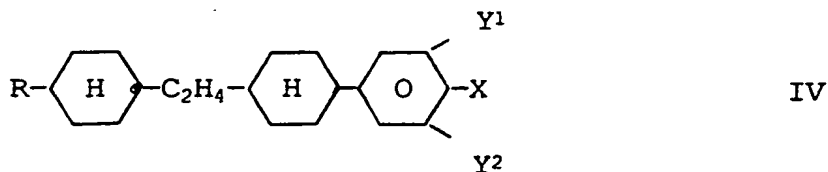


30

- 11 -



5



10

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R: Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen

15

X: F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂

Y¹: H oder F

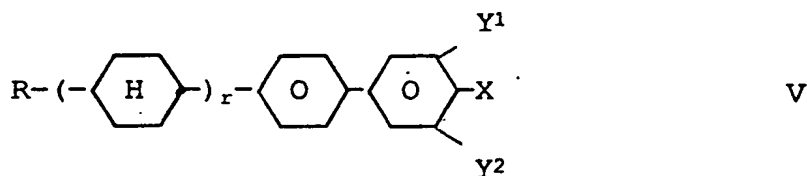
20

Y²: H oder F, vorzugsweise H

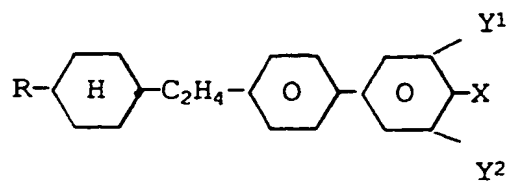
r: 0 oder 1.

25

- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln V bis VIII:

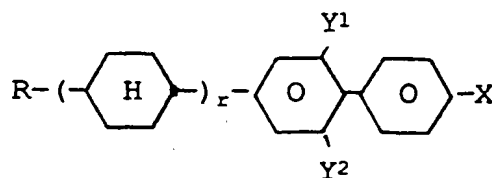


30



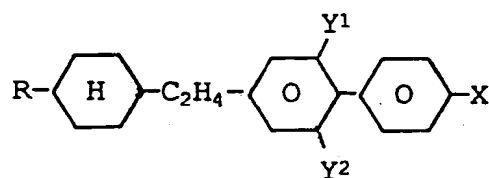
VI

5



VII

10



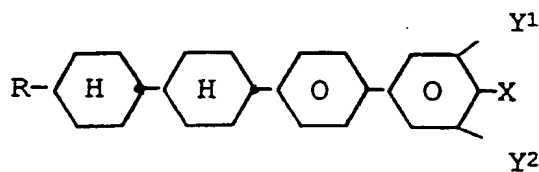
VIII

15

worin R, r, X, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

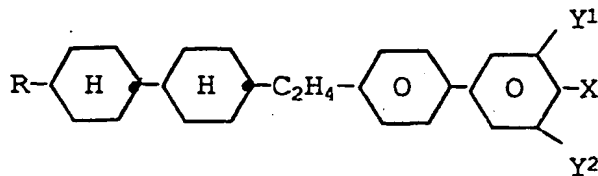
20

- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formel IX bis XII:



IX

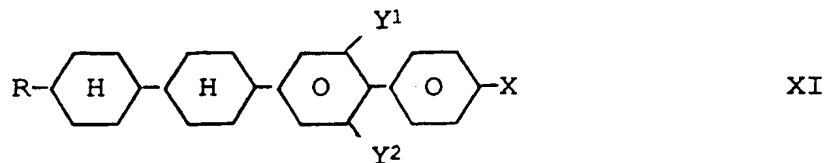
25



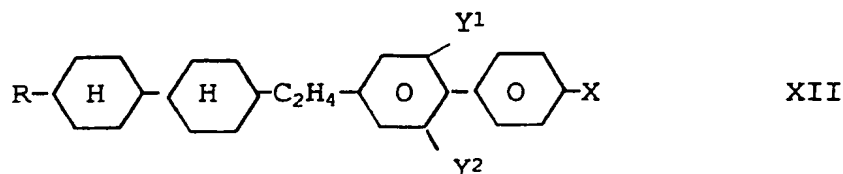
X

30

- 13 -



5



10

worin R, X, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

15

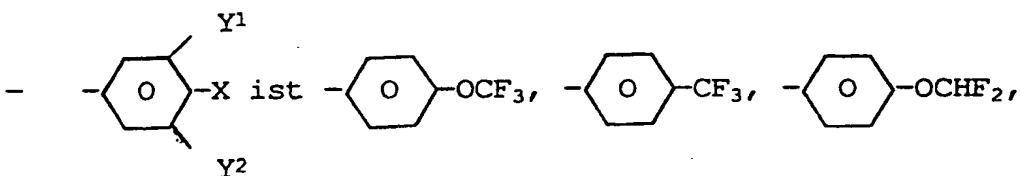
- Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis IV zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%

- der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 10 bis 50 Gew.-%

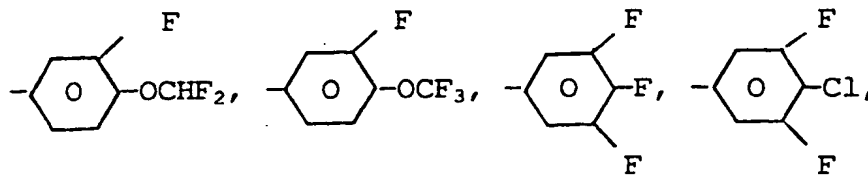
20

- der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis IV im Gesamtgemisch beträgt 30 bis 70 Gew.-%

25



30



5

oder IV

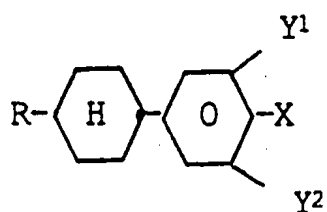
- R ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen

10

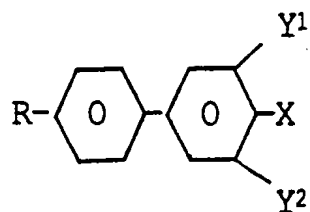
- das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis IV

- das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

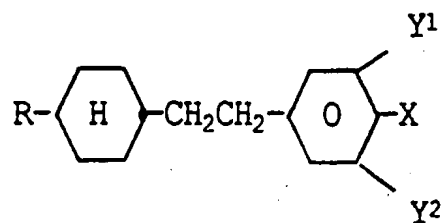
15



20



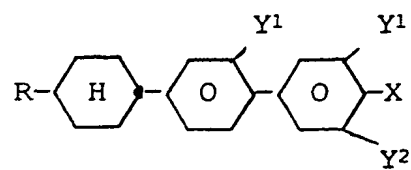
25



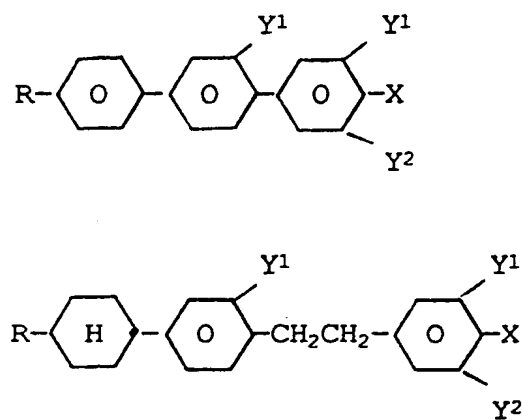
30

- 15 -

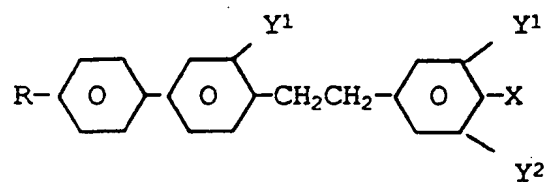
5



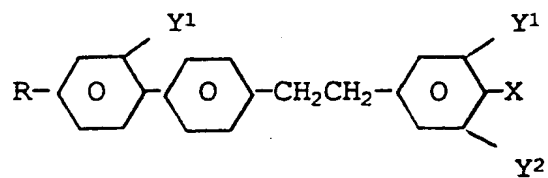
10



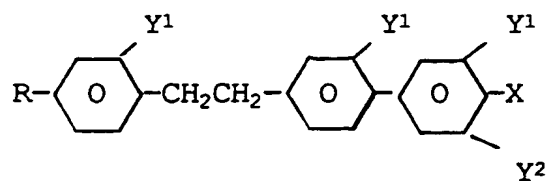
15



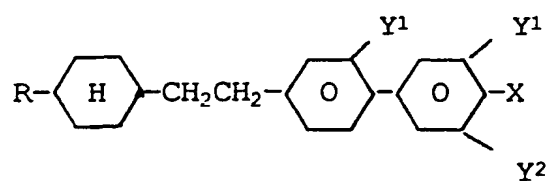
20



25



30



Verbindungen der Formel I im Gemisch mit üblichen Flüssig-
10 kristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder
mehreren Verbindungen der Formel II, III und/oder IV zu einer
beträchtlichen Verbesserung der Ansprechzeiten und zu niedri-
gen Schwellenspannungen führt, wobei gleichzeitig breite
nematistische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-
15 nematisch beobachtet werden. Die Verbindungen der Formeln I
bis IV sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen
Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte
20 Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die
geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl,
Hexyl und Heptyl. Gruppe mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im
allgemeinen bevorzugt.

25 Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt geradkettige und verzweigte
Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die
geradkettigen Gruppen. Besonders Alkenylgruppen sind
C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl,
C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-
30 Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele

bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigen Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist $n = 1$ und m 1 bis 6.

Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R, X und Y können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

30

5

flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrehung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

10

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III und/oder IV und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

15

20

Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XII in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis XII ist.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II, III, V und/oder VII (vorzugsweise II und/oder III), worin X CF_3 , OCF_3 oder OCHF_2 bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften.

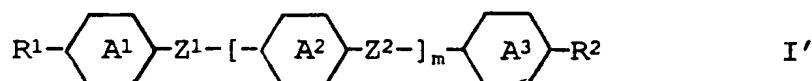
30

- 19 -

Für STN-Anwendungen enthalten die Medien vorzugsweise Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Formeln V bis VIII, worin X vorzugsweise OCHF_2 bedeutet.

- 5 Die erfindungsgemäßen Medien können ferner eine Komponente A enthalten bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von -1,5 bis +1,5 der allgemeinen Formel I'

10



worin

- 15 R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl, ω -Fluoralkyl oder n-Alkenyl mit bis zu 9 C-Atomen,

die Ringe A^1 , A^2 und A^3

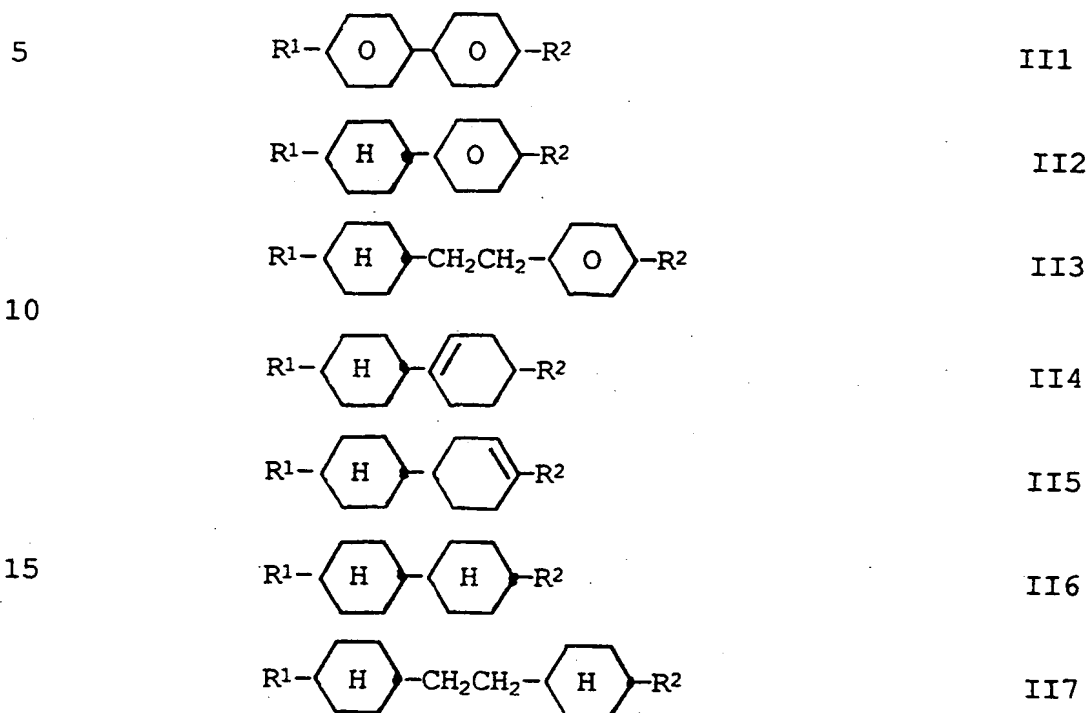
- 20 jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, 2- oder 3-Fluor-1,4-phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen,

- 25 Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{C}\equiv\text{E}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, oder eine Einfachbindung,

und

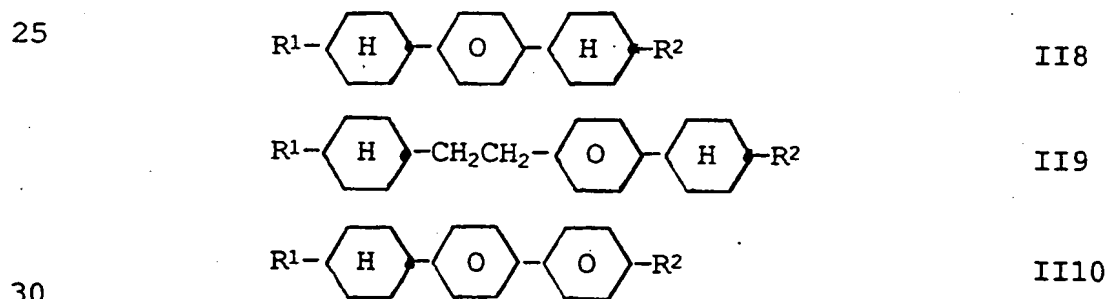
- 30 m 0, 1 oder 2 bedeutet.

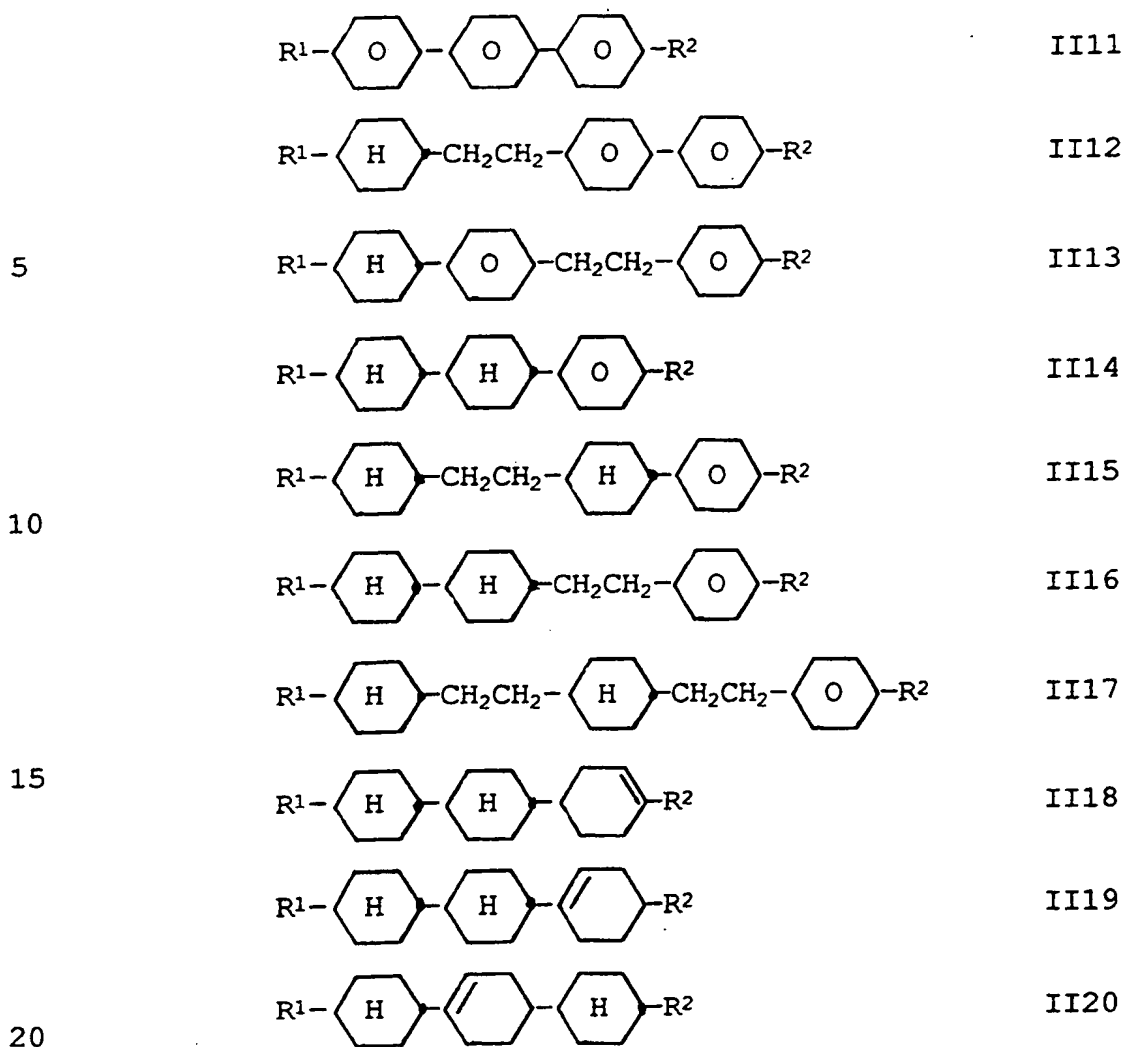
Komponente A enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II1 bis II7:



20 worin R^1 und R^2 die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben.

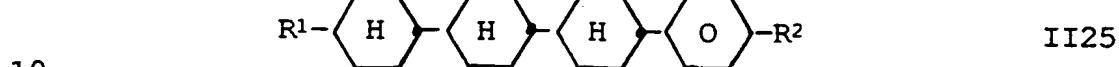
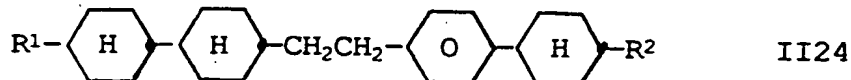
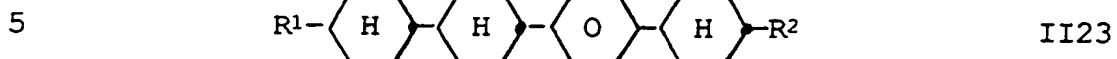
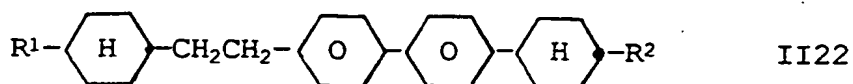
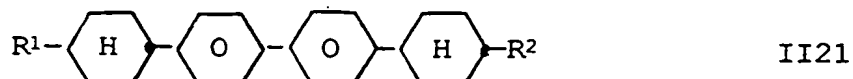
Vorzugsweise enthält Komponente A zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II8 bis II20:





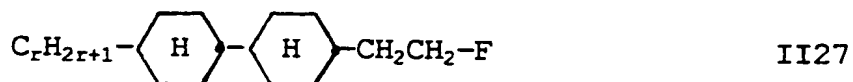
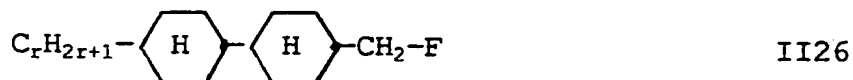
worin R^1 und R^2 die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylengruppen in II8 bis II17 jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

Ferner enthält Komponente A vorzugsweise zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II21 bis II25 enthält:



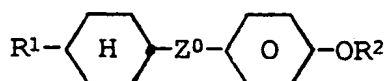
worin R^1 und R^2 die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylengruppen in II21 bis II25 jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

Schließlich sind derartige Mischungen bevorzugt, deren Komponente A eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II26 und II27 enthält:



worin C_rH_{2r+1} eine geradkettige Alkylgruppe mit bis zu 7 C-Atomen ist.

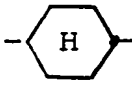
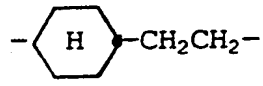
In einigen Fällen erweist sich der Zusatz von Verbindungen der Formel



worin

R¹ und R² die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben

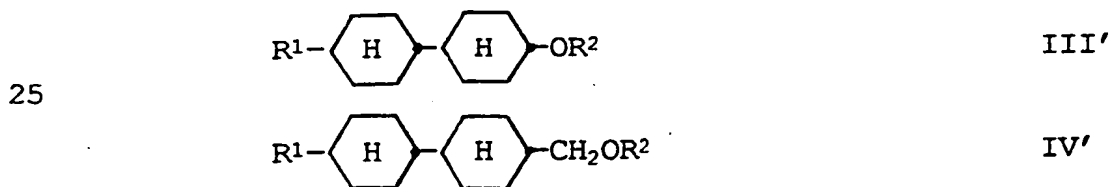
5 und

z⁰ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-,  oder


10 bedeutet,

zur Unterdrückung smektischer Phasen als vorteilhaft, obwohl
 hierdurch der spezifische Widerstand erniedrigt werden kann.
 Zur Erzielung von für die Anwendung optimaler Parameterkombi-
 15 nationen kann der Fachmann leicht feststellen, ob und falls
 ja in welcher Menge diese Verbindungen zugesetzt sein können.
 Normalerweise werden weniger als 15 %, insbesondere 5-10 %
 verwendet.

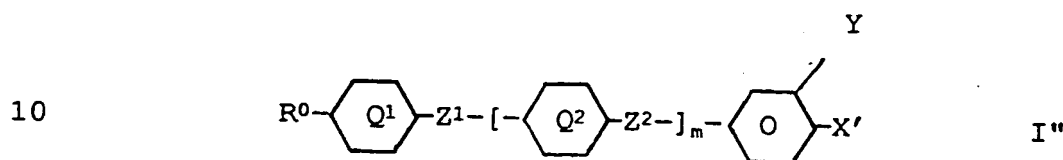
20 Ferner bevorzugt sind Flüssigkristallmischungen, die eine
 oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend
 aus III' und IV' enthalten:



worin R¹ und R² die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben.

30

Die Art und Menge der polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie ist an sich nicht kritisch. Der Fachmann kann unter einer großen Palette bekannter und in vielen Fällen auch kommerziell verfügbarer Komponenten und Basisgemische in einfachen Routineversuchen geeignete Materialien auswählen. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel I"



15 worin Z¹, Z² und m die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben, Q¹ und Q² jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder 3-Fluor-1,4-phenylen- oder einer der Reste Q¹ und Q² auch trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,4-Cyclohexenylen bedeutet,

20 R⁰ n-Alkyl, n-Alkenyl, n-Alkoxy oder n-Oxaalkyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen, Y H oder F und X' CN, Halogen, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂ ist.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform basieren die erfindungsgemäßen Medien für STN- oder TN-Anwendungen auf Verbindungen der Formel I'' worin X' CN bedeutet. Es versteht sich, daß auch kleinere oder größere Anteile von anderen Verbindungen der Formel I'' (X' ≠ CN) in Frage kommen. Für MFK-Anwendungen enthalten die erfindungsgemäßen Medien vorzugsweise nur bis zu ca. 10 % an Nitrilen der Formel I'' (vorzugsweise jedoch keine Nitrile der Formel I'', sondern Verbindungen der Formel I' mit X' = Halogen, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂). Diese Medien 30 basieren vorzugsweise auf den Verbindungen der Formeln II bis XII.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen STN- bzw. MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrehten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_B eine smektisch B, N eine nematische und I die isotrope Phase.

V_{10} bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,5-fachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. $\Delta \epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet. Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem $d \Delta n$ -Wert von 0,5) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor und nachstehend sind alle Temperaturen in °C angegeben. Die Prozentzahlen sind Gewichtsprozent.

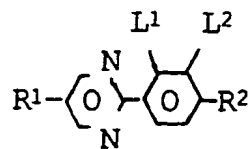
In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Rest C_nH_{2n+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 , L^2 und L^3 .

30

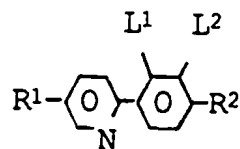
- 27 -

	Code für R ¹ , R ² , L ¹ , L ² , L ³	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³
5	nm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H	H
	nOm	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	H	H	H
	nO.m	OC _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H	H
	n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H	H
	nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	F	H
10	nF	C _n H _{2n+1}	F	H	H	H
	nOF	OC _n H _{2n+1}	F	H	H	H
	nCl	C _n H _{2n+1}	Cl	H	H	H
	nF.F	C _n H _{2n+1}	F	H	F	H
	nOmFF	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	F	F	H
15	nmF	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	F	H	H
	nCF ₃	C _n H _{2n+1}	CF ₃	H	H	H
	nOCF ₃	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	H	H
	nOCF ₂	C _n H _{2n+1}	OCF ₂	H	H	H
	nS	C _n H _{2n+1}	NCS	H	H	H
20	rVsN	C _r H _{2r+1} -CH=CH-C _s H _{2s} -	CN	H	H	H
	rEsN	C _r H _{2r+1} -O-C _s H _{2s} -	CN	H	H	H
	nNF	C _n H _{2n+1}	CN	F	H	H
	nAm	C _n H _{2n+1}	COOC _m H _{2m+1}	H	H	H
	nF.F.F	C _n H _{2n+1}	F	H	F	F
25	nOCF ₃ .F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	F	H
	nOCF ₃ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	F	F
	nCl.F	C _n H _{2n+1}	Cl	H	F	H
	nCl.F.F	C _n H _{2n+1}	Cl	H	F	F
	nCl.F.F	C _n H _{2n+1}	Cl	H	F	F

5

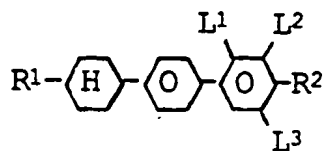


PYP

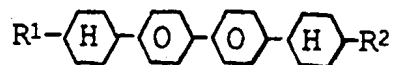


PYRP

10

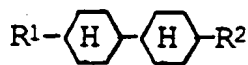


BCH

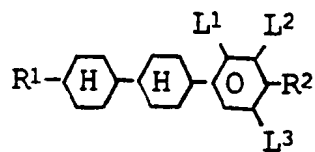


CBC

15

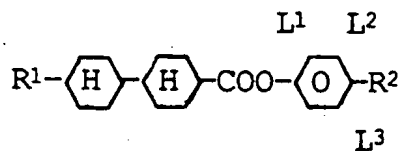


CCH

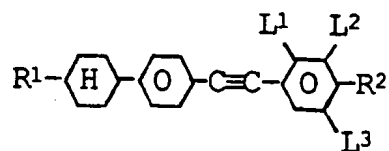


CCP

20

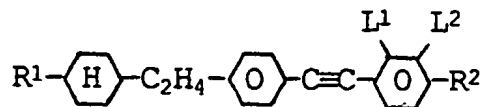


CP

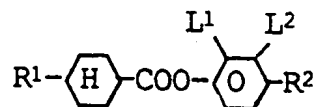


CPTP

25



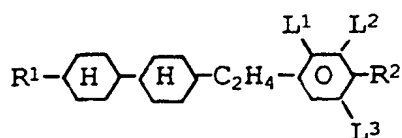
CEPTP



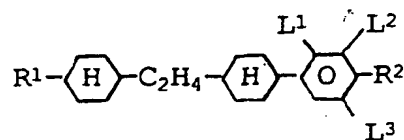
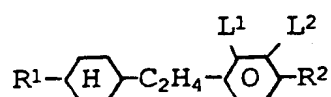
D

30

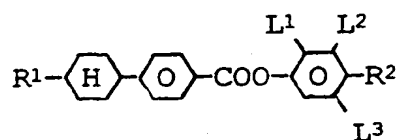
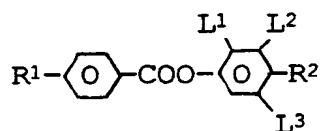
- 29 -



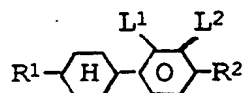
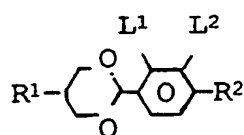
5

ECCP**CECP**

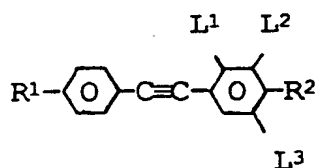
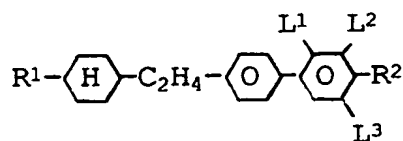
10

EPCH**HP**

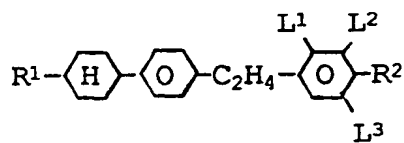
15

ME**PCH**

20

PDX**PTP**

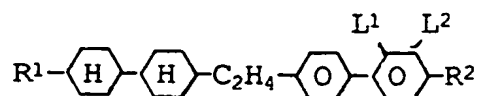
25

BECH**EBCH**

30

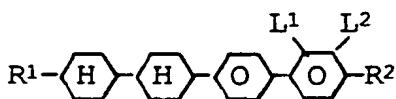


CPC

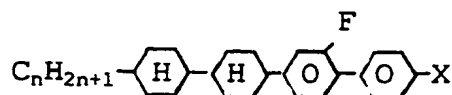


CCEB

5

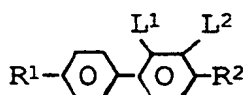


CCB

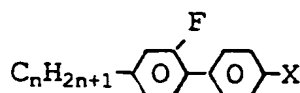


CCB-n.FX

10



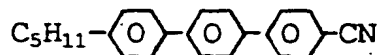
B



B-n.FX

15

Tabelle B:

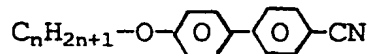


T15



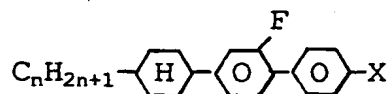
K3n

20



M3n

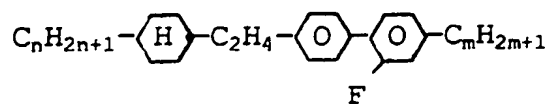
25



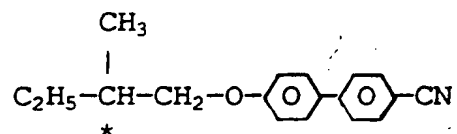
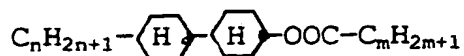
BCH-n.FX

30

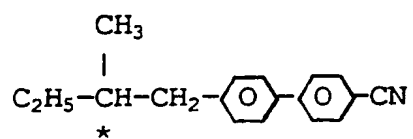
- 31 -

**Inm**

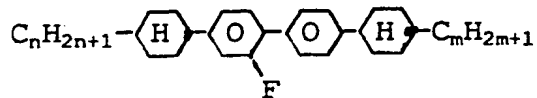
5



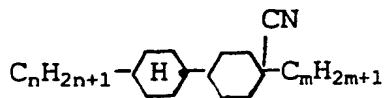
10

C-nm**C15**

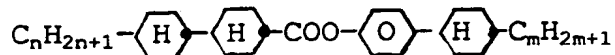
15

CB15

20

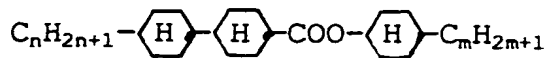
CBC-nmF

25

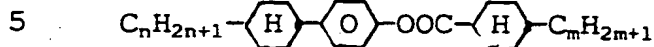
CCN-nm

30

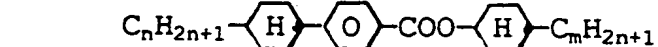
CCPC-nm



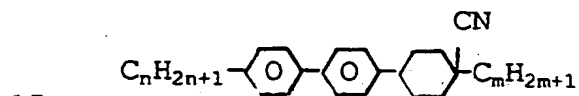
CH-nm



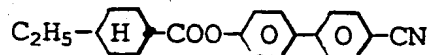
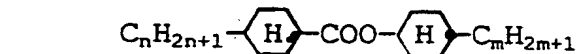
HD-nm



HH-nm

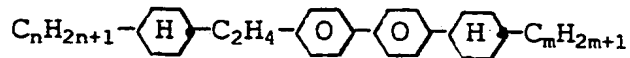


NCB-nm



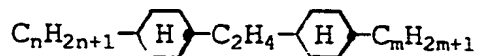
OS-nm

CHE



ECBC-nm

25



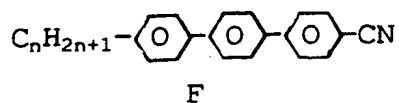
ECCH-nm

30

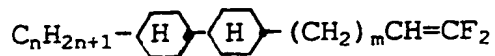


CCH-n1Em

- 33 -

**T-nFN**

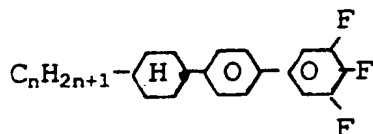
5

**CCH-nmVF₂**

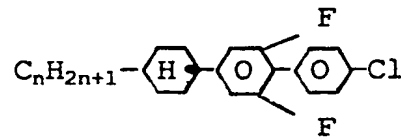
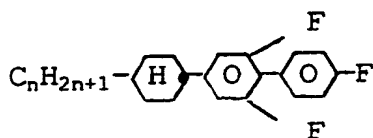
10

**CCH-nmVF**

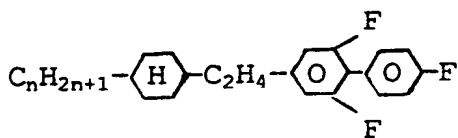
15

**BCH-nF.F.F.**

20

**CUP-nF**

25

CUP-nCl

30

CEUP-nF

Beispiel 1

5	PCH-3	5 %
	PCH-5F	10 %
	PCH-6F	10 %
	CCH-30VF ₂	8 %
	BCH-3.FC1	11 %
10	BCH-5.FC1	10 %
	CCP-20CF ₃	8 %
	CCP-30CF ₃	12 %
	CCP-40CF ₃	6 %
	CCP-50CF ₃	10 %
15	CCPC-33	3 %
	CCPC-34	4 %
	CCPC-35	3 %

Beispiel 2

20	PCH-5C1	10 %
	CCH-30VF ₂	5 %
	CCH-50VF ₂	6 %
	CCH-31VF ₂	5 %
	CCP-20CF ₃	7 %
25	CCP-30CF ₃	10 %
	CCP-40CF ₃	7 %
	CCP-50CF ₃	10 %
	BCH-3.FF	6 %
30	BCH-3.FCF ₃	8 %
	BCH-3F.F	10 %

- 35 -

	CCB-2F.F	3 %
	CCB-3F.F	3 %
	CBC-33F	3 %
	CCB-53F	4 %
5	CBC-55F	3 %

Beispiel 3

	B-3F.F	10 %
10	CCH-30VF ₂	8 %
	PCH-3Cl	8 %
	PCH-5Cl	10 %
	CCP-2F.F	10 %
	CCP-3F.F	12 %
15	CCP-5F.F	12 %
	BCH-3.FCl	8 %
	BCH-3.FCl	10 %
	CCB-3.FF	3 %
	CCB-5.FF	3 %
20	CCP-30CF ₃	6 %

25

30

- 36 -

Beispiel 4

	B-3F.F	8 %
	B-5F.F	8 %
5	PCH-3Cl	10 %
	CCH-30VF ₂	8 %
	CCP-2F.F	10 %
	CCP-3F.F	12 %
	ECCP-2F.F	10 %
10	ECCP-3F.F	5 %
	CECP-2F.F	8 %
	BCH-3F.F	12 %
	CBC-33F	3 %
	CBC-53F	3 %
15	CBC-55F	3 %

Beispiel 5

	B-3Cl.F	8 %
20	B-5Cl-F	10 %
	CCH-30VF ₂	10 %
	PCH-7F	10 %
	CCP-20CF ₃	12 %
	CECP-30CF ₃	8 %
25	ECCP-2F.F	8 %
	ECCP-3F.F	12 %
	BCH-3.FCl	10 %
	BCH-5.FCl	10 %
30	CBC-33F	2 %

- 37 -

Beispi 1 6

	EPCH-3F.F	10 %
	CCH-30VF ₂	8 %
5	B-3F.F	8 %
	B-5F.F	7 %
	CCP-2F.F	15 %
	CCP-3F.F	12 %
	CCP-5F.F	12 %
10	BCH-3F.F	10 %
	BCH-5F.F	10 %
	CCEB-3F.F	4 %
	CCEB-5F.F	4 %

15 **Beispiel 7**

	CCH-40VF ₂	5 %
	EPCH-5Cl.F	5 %
	PCH-5F	11 %
20	PCH-7F	13 %
	CCP-2OCF ₃	9 %
	CCP-3OCF ₃	12 %
	CCP-4OCF ₃	7 %
25	CCP-5OCF ₃	12 %
	BCH-3.FCF ₃	5 %
	BCH-5.FCF ₃	5 %
	CCB-2.FF	3 %
	BCH-5F.F	13 %

30

$$T_c = 68 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta n = 0,08$$

$$\eta_{20} = 14 \text{ mPa.s}$$

$$V_{th} = 1,6 \text{ V}$$

Beispiel 8

	CCH-40VF ₂	5 %
	PCH-3	8 %
5	EPCH-5F.F	10 %
	EPCH-7F.F	10 %
	CCP-2OCF ₂ .F	8 %
	CCP-3OCF ₂ .F	13 %
	CCP-4OCF ₂ .F	6 %
10	CCP-5OCF ₂ .F	12 %
	BCH-32	6 %
	BCH-52	6 %
	CCPC-33	3 %
	CCPC-34	3 %
15	CCPC-35	3 %
	BCH-3F.F	7 %

Beispiel 9

20	PCH-7F	10 %
	EPCH-5F.F	9 %
	EPCH-7F.F	4 %
	CCP-2OCF ₃	9 %
25	CCP-3OCF ₃	12 %
	CCP-4OCF ₃	7 %
	CCP-5OCF ₃	12 %
	BCH-3F.F	12 %
	BCH-5F.F	10 %
30		

- 39 -

BCH-3.FCF ₃	5 %
CCB-3.FF	3 %
CCB-5.FF	3 %
CCH-30VF ₂	4 %

5

Beispiel 10

PCH-30CF ₂	10 %
PCH-50CF ₂	8 %
10 PCH-5F	10 %
CCH-30VF ₂	5 %
PCH-7F	5 %
CCP-20CF ₂ .F	8 %
15 CCP-30CF ₂ .F	12 %
CCP-40CF ₂ .F	7 %
CCP-50CF ₂ .F	10 %
BCH-3.FCl	8 %
BCH-5.FCl	8 %
20 CCB-2.FF	3 %
CBC-33F	3 %
CBC-53F	3 %

25

30

Beispiel 11

	PCH-5F	11 %	$T_c = 72^\circ$
	PCH-7F	12 %	$\Delta n = 0.09$
5	CCH-40VF ₂	5 %	$V_{th} = 1.7 \text{ V}$
	EPCH-5Cl.F	5 %	
	CCP-3Cl.F	6 %	
	CCP-3F.F	6 %	
	BCH-3F.F	10 %	
10	BCH-5F.F	8 %	
	BCH-3OCF ₃	5 %	
	CCB-3.FF	4 %	
	CCP-2OCF ₃	9 %	
	CCP-3OCF ₃	12 %	
15	CCP-4OCF ₃	7 %	

Beispiel 12

20	CCH-30VF	5 %	
	EPCH-5Cl.F	5 %	
	PCH-5F	11 %	$T_c = 70^\circ \text{C}$
	PCH-7F	13 %	$\Delta n = 0,08$
	CCP-2OCF ₃	9 %	$\eta_{20} = 14 \text{ mPa.s}$
25	CCP-3OCF ₃	12 %	$V_{th} = 1,6 \text{ V}$
	CCP-4OCF ₃	7 %	
	CCP-5OCF ₃	12 %	
	BCH-3.F.F.F	5 %	
	BCH-5.F.F.F	5 %	
30	CCB-2.FF	3 %	
	BCH-5F.F	13 %	

- 41 -

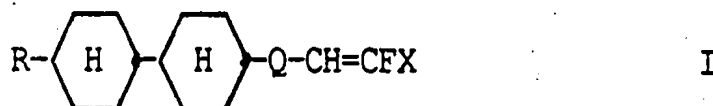
Beispiel 13

	PCH-7F	19.0	$T_c = 89 \text{ } ^\circ\text{C}$
	CCH-30VF	10.0	
	EPCH-30CF ₃	9.0	$V_{th} = 2.2 \text{ V}$
5	EPCH-40CF ₃	6.0	$\Delta n = 0.082$
	CCP-20CF ₃	9.0	
	CCP-30CF ₃	12.0	
	CCP-40CF ₃	6.0	
	CCP-50CF ₃	11.0	
10	ECCP-3F.F	12.0	
	ECCP-5F.F	6.0	
	CBC-33F	3.0	
	CBC-53F	2.0	
	CBC-55F	3.0	

15 Beispiel 14

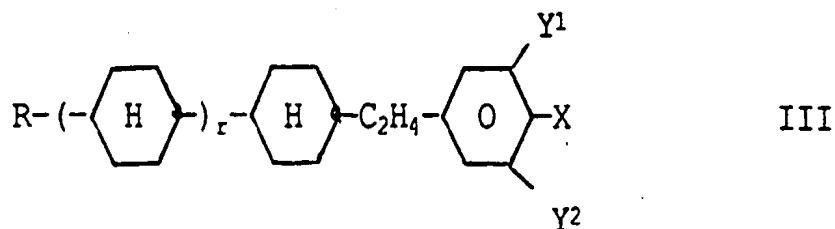
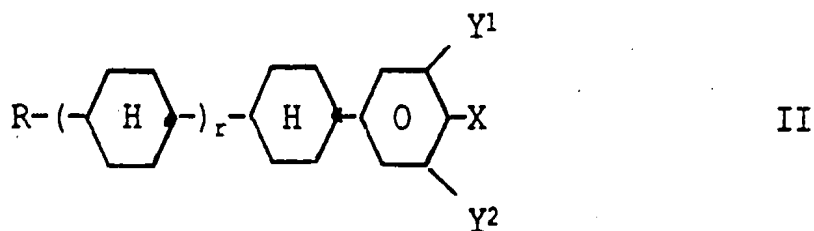
	PCH-7F	4.0	$T_c = 86 \text{ } ^\circ\text{C}$
	CCH-30VF	8.0	
	PCH-5F	8.0	$V_{th} = 1.7 \text{ V}$
	CCP-20CF ₃	9.0	$\Delta n = 0.090$
20	CCP-30CF ₃	11.0	
	CCP-40CF ₃	8.0	
	CCP-50CF ₃	11.0	
	BCH-3F.F.F	14.0	
	BCH-5F.F.F	9.0	
25	ECCP-3F.F	10.0	
	ECCP-5F.F	8.0	

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I

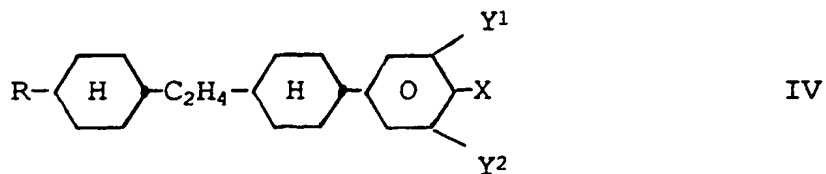


enthält, worin Q Alkylen mit bis zu 5 C-Atomen oder eine Einfachbindung, X H oder F und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen bedeutet.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formel II, III und IV enthält:



- 43 -



5

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

10

R: Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen

X: F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂

15

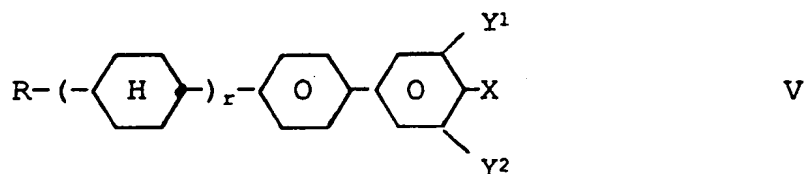
Y₁: H oder F

Y₂: H oder F, vorzugsweise H

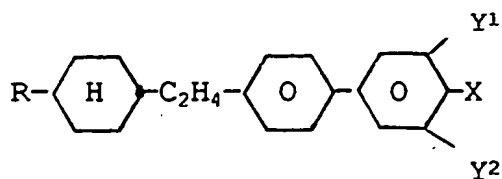
r: 0 oder 1.

20 3. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln V bis VIII enthält:

25

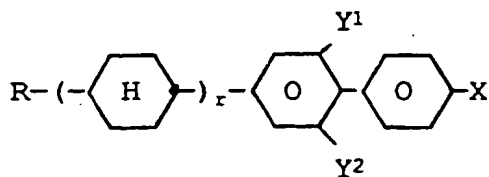


30



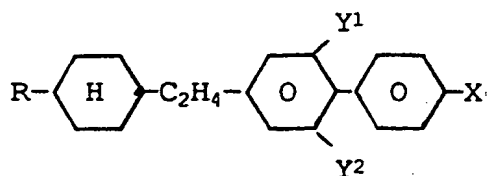
VI

5



VII

10



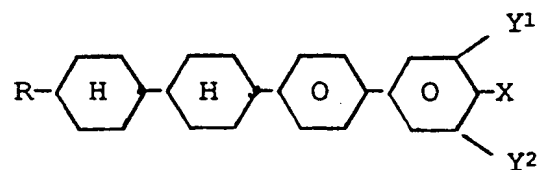
VIII

15

worin R, r, X, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

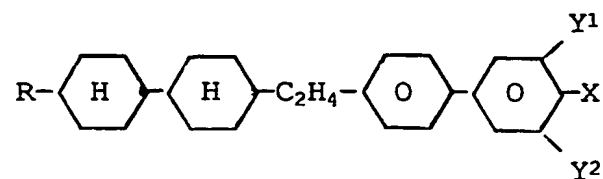
4. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der allgemeinen Formel IX bis XII enthält:

20



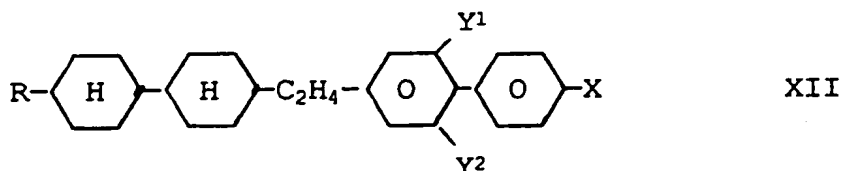
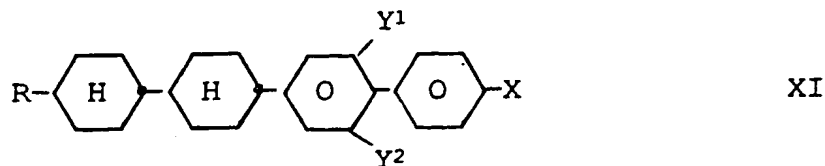
IX

25



X

30



worin R, X, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

5. Medium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis IV zusammen im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-% beträgt.
6. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 10 bis 50 Gew.-% beträgt.
7. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis IV im Gesamtgemisch 30 bis 70 Gew.-% beträgt.
8. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XII besteht.

5

10. Zirkuläropolische Flüssigkristallanzeiger enthaltend ein
flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01037

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁵ C 09 K 19/30														
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl.⁵</td> <td style="padding: 5px;">C 09 K</td> </tr> </table> <div style="border-top: 1px solid black; padding: 5px 0;"> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸ </div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ⁵	C 09 K								
Classification System	Classification Symbols													
Int.Cl. ⁵	C 09 K													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category ⁹</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">P, X Y</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0377469 (CHISSO) 11 July 1990, see page 3, lines 24-54; page 4, lines 15-55; page 5, lines 1,45-53; page 8, lines 8-25; page 16, line 57 - page 17, line 26; page 19, lines 21-31, (cited in the application) --</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">X, Y</td> <td style="padding: 5px;">WO, A, 8704426 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT) 30 July 1987, see page 2, line 26 - page 3, line 32; page 4, lines 6-13; example 1 --</td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">Molecular Crystals and Liquid Crystals, volume 191, 1990, (Chur, CH) Kisei Kitano et al.: "New Liquid Crystalline Compounds Incorporating Some Fluoroalkenyl Wing Groups", pages 205-209, see page 206, line 3; page 207, table II -- <div style="text-align: center;">./..</div></td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> </tbody> </table>			Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	P, X Y	EP, A, 0377469 (CHISSO) 11 July 1990, see page 3, lines 24-54; page 4, lines 15-55; page 5, lines 1,45-53; page 8, lines 8-25; page 16, line 57 - page 17, line 26; page 19, lines 21-31, (cited in the application) --	1-10	X, Y	WO, A, 8704426 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT) 30 July 1987, see page 2, line 26 - page 3, line 32; page 4, lines 6-13; example 1 --	1-10	X	Molecular Crystals and Liquid Crystals, volume 191, 1990, (Chur, CH) Kisei Kitano et al.: "New Liquid Crystalline Compounds Incorporating Some Fluoroalkenyl Wing Groups", pages 205-209, see page 206, line 3; page 207, table II -- <div style="text-align: center;">./..</div>	1
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³												
P, X Y	EP, A, 0377469 (CHISSO) 11 July 1990, see page 3, lines 24-54; page 4, lines 15-55; page 5, lines 1,45-53; page 8, lines 8-25; page 16, line 57 - page 17, line 26; page 19, lines 21-31, (cited in the application) --	1-10												
X, Y	WO, A, 8704426 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT) 30 July 1987, see page 2, line 26 - page 3, line 32; page 4, lines 6-13; example 1 --	1-10												
X	Molecular Crystals and Liquid Crystals, volume 191, 1990, (Chur, CH) Kisei Kitano et al.: "New Liquid Crystalline Compounds Incorporating Some Fluoroalkenyl Wing Groups", pages 205-209, see page 206, line 3; page 207, table II -- <div style="text-align: center;">./..</div>	1												
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>														
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search 03 September 1991 (03.09.91) </td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report 31 October 1991 (31.10.91) </td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE </td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search 03 September 1991 (03.09.91)	Date of Mailing of this International Search Report 31 October 1991 (31.10.91)	International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Authorized Officer								
Date of the Actual Completion of the International Search 03 September 1991 (03.09.91)	Date of Mailing of this International Search Report 31 October 1991 (31.10.91)													
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE	Signature of Authorized Officer													

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X,Y	EP, A, 0325796 (CHISSO) 02 August 1989, see page 4, lines 1,55-56; page 5, lines 14-17; examples 6,7, table I, No 8, table 3 No 12-15 (cited in the application) --	1-10
Y	EP, A, 0205998 (CHISSO) 30 December 1986, see page 4, lines 1,3,5,7,31-45 --	1,2,3,4, 7-10
Y	EP, A, 0256636 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENSE) 24 February 1988, see page 1, lines 10-41, table 1a, pages 5,6 --	1,4,7-10
Y,P	DE, A, 4027840 (MERCK) 7 March 1991, see page 28,30-40; claims 1-5 --	1,2-10
Y,P	EP, A, 0416117 (CHISSO) 13 March 1991, see examples	1,2-10

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9101037
SA 47830

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 02/10/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0377469	11-07-90	JP-A- 2184642	19-07-90
WO-A- 8704426	30-07-87	DE-A- 3601452	23-07-87
		EP-A, B 0256097	24-02-88
		EP-A- 0361532	04-04-90
EP-A- 0325796	02-08-89	JP-A- 1308239	12-12-89
		JP-A- 1175947	12-07-89
		US-A- 4877548	31-10-89
EP-A- 0205998	30-12-86	JP-A- 61282328	12-12-86
		US-A- 4917819	17-04-90
		US-A- 4797228	10-01-89
EP-A- 0256636	24-02-88	GB-A, B 2193209	03-02-88
DE-A- 4027840	07-03-91	AU-A- 6279690	08-04-91
		WO-A- 9103450	21-03-91
		EP-A- 0441932	21-08-91
EP-A- 0416117	13-03-91	JP-A- 2289682	29-11-90
		WO-A- 9009419	23-08-90

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 C 09 K 19/30		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	C 09 K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P,X Y	EP,A,0377469 (CHISSO) 11. Juli 1990, siehe Seite 3, Zeilen 24-54; Seite 4, Zeilen 15-55; Seite 5, Zeilen 1,45-53; Seite 8, Zeilen 8-25; Seite 16, Zeile 57 - Seite 17, Zeile 26; Seite 19, Zeilen 21-31, (in der Anmeldung erwähnt) ---	1-10
X,Y	WO,A,8704426 (MERCK PATENT GESELLSCHAFT) 30. Juli 1987, siehe Seite 2, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 32; Seite 4, Zeilen 6-13; Beispiel 1 ---	1-10
X	Molecular Crystals and Liquid Crystals, Band 191, 1990, (Chur, CH), Kisei Kitano et al.: "New Liquid Crystalline Compounds Incorporating Some Fluoroalkenyl Wing Groups", Seiten 205-209, siehe Seite 206, Zeile 3; Seite 207, Tabelle II --- -/-	1
<p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 03-09-1991		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 31. 10. 91
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. PEIS M. Peis

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,Y	EP,A,0325796 (CHISSO) 02. August 1989, Siehe Seite 4, Zeilen 1,55-56; Seite 5, Zeilen 14-17; Beispiele 6,7, Tabelle I, No. 8, Tabelle 3 No. 12-15 (in der Anmeldung erwähnt) ---	1-10
Y	EP,A,0205998 (CHISSO) 30. Dezember 1986, siehe Seite 4, Zeilen 1,3,5,7,31-45 ---	1,2,3,4 ,7-10
Y	EP,A,0256636 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENSE) 24. Februar 1988, siehe Seite 1, Zeilen 10-41, Tabelle 1a; Seiten 5,6 ---	1,4,7- 10
Y,P	DE,A,4027840 (MERCK) 07. März 1991, siehe Seite 28,30-40; Ansprüche 1-5 ---	1,2-10
Y,P	EP,A,0416117 (CHISSO) 13. März 1991, siehe Beispiele -----	1,2-10

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101037

SA 47830

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 02/10/91

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0377469	11-07-90	JP-A- 2184642	19-07-90
WO-A- 8704426	30-07-87	DE-A- 3601452	23-07-87
		EP-A, B 0256097	24-02-88
		EP-A- 0361532	04-04-90
EP-A- 0325796	02-08-89	JP-A- 1308239	12-12-89
		JP-A- 1175947	12-07-89
		US-A- 4877548	31-10-89
EP-A- 0205998	30-12-86	JP-A- 61282328	12-12-86
		US-A- 4917819	17-04-90
		US-A- 4797228	10-01-89
EP-A- 0256636	24-02-88	GB-A, B 2193209	03-02-88
DE-A- 4027840	07-03-91	AU-A- 6279690	08-04-91
		WO-A- 9103450	21-03-91
		EP-A- 0441932	21-08-91
EP-A- 0416117	13-03-91	JP-A- 2289682	29-11-90
		WO-A- 9009419	23-08-90

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82